

DERWENT-ACC-NO: 1981-26282D

DERWENT-WEEK: 198115

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrolytic chromate treatment steel plate prodn. - by  
electrolysing steel plate in chromate bath and immersing  
in hot water or aq. soln. contg. ammonium salt and/or  
halide

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON KOKAN KK[NIKN]

PRIORITY-DATA: 1979JP-0093437 (July 23, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 56016698 A	February 17, 1981	N/A	000	N/A
JP 88010237 B	March 4, 1988	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 56016698A	N/A	1979JP-0093437	July 23, 1979

INT-CL (IPC): C25D011/38

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56016698A

BASIC-ABSTRACT:

Process comprises (a) electrolysing a steel plate in a chromate bath to form a metallic Cr layer on the steel surface and a hydrated chromium oxide layer of 0.08-0.30 mg/dm<sup>2</sup> (calculated as metallic Cr): and (b) dipping in hot water at 75-95 deg.C or in a hot aq. soln. contg. ammonium salt and/or halide at a concn. of up to 50 g/l at 75-95 deg.C for 0.5-30 sec. to make the surface free energy at least 36 dyne/cm.

Plate obtd. shows an excellent adhesion to adhesives, and the strength of the adhesion will not deteriorate with a lapse of time. The steel plate is suitable for containers or cans for food and drinks. Ammonium salt is e.g. ammonium hydroxide, halide or phosphate.

TITLE-TERMS: ELECTROLYTIC CHROMATE TREAT STEEL PLATE PRODUCE  
ELECTROLYTIC STEEL

PLATE CHROMATE BATH IMMERSE HOT WATER AQUEOUS SOLUTION CONTAIN  
AMMONIUM SALT HALIDE

DERWENT-CLASS: M11

CPI-CODES: M11-F;

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—16698

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 D 11/38

識別記号

庁内整理番号  
7178—4K

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 湿潤接着性に優れた電解クロメート処理鋼板  
の製造法

⑰ 特 願 昭54—93437

⑱ 出 願 昭54(1979)7月23日

⑲ 発 明 者 高野宏

福山市大門町大門332—1

⑳ 発 明 者 渡辺豊文

福山市三吉町南2丁目12—34  
㉑ 発 明 者 石川博司

福山市大門町津之下161—39

㉒ 出 願 人 日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目1  
番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 堤敬太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

湿潤接着性に優れた電解クロメート処理  
鋼板の製造法

2. 特許請求の範囲

鋼板を、

電解クロメート処理して、その素地上に金属ク  
ロム層、およびその上にクロム置換算で0.08～  
0.30 $\mu\text{m}/\text{dm}^2$ の水和クロム酸化物層を形成し、

ついで、75～95℃の温度を保持した、熱水、  
あるいは、アンモニウム塩およびハロゲン化物の  
うちのいずれか一方または両方を50 $\text{g}/\text{L}$ 以下の  
濃度で含有した熱水溶液に、0.5～30秒浸漬し  
て、その表面自由エネルギーを36 $\text{dyne}/\text{cm}$ 以上に  
することを特徴とする湿潤接着性に優れた電解ク  
ロメート処理鋼板の製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、湿潤接着性（後述）に優れた電解  
クロメート処理鋼板の製造法に関するものである。

従来、電解クロメート処理鋼板は、次に述べる  
ような、1液方式、あるいは2液方式によつて製  
造されている。

1液方式は、たとえば、特公昭35—8207号  
公報、特公昭41—13008号公報、特公昭43  
—2768号公報、および特開昭48—75432号  
公報等において記載されているように、50～  
150 $\text{g}/\text{L}$ 程度の比較的低濃度のクロム酸を主剤  
とし、芳香族ジスルホン酸、硫酸塩、チオシア  
ン酸塩、およびフッ化物等の助剤を含む水溶液中  
で、鋼板を、陰極電解して、その素地上に金属ク  
ロム層、および水和クロム酸化物層の二層を同時  
的に析出形成させる方法である。

2液方式は、たとえば、特公昭36—15156  
号公報に記載されているように、150～500  
 $\text{g}/\text{L}$ 程度の比較的高濃度のクロム酸を主剤とし、  
助剤として少量の硫酸を含む水溶液中で、鋼板を



陰極電解して、その素地上に金属クロム層を形成し、ついでこの銅板を、特公昭47-35172号公報、および米国特許第939136号等に記載されているように、硫酸根を含まないクロム酸を主剤とする水溶液中で陰極電解して、その金属クロム層の上に水和クロム酸化物層を形成する方法である。

このような電解クロメート処理によつて得られた電解クロメート処理銅板は、クロムタイプインフリースチール(TFS-CT)と呼ばれ、新しい製缶法の開発と相俟つて、缶用材料、たとえば炭酸飲料用缶の材料として大量に使用されるに至っている。このような電解クロメート処理銅板の缶胴接合は、①・缶内外面塗装後、ホットメルトタイプの線状ポリアミド系接着剤で接合する方法(トーヨーシーム法、ミラシーム法)、および、②・接合する部分の水和クロム酸化物層および金属クロム層を除去し、その後成形して、上下2個の銅製電極の間を通して鍛接し、接合部に補修塗料を塗布する方法(コノウェルト法)を適用して

いるが、一般には、たとえば炭酸飲料用缶としては、前記①の方法によつて接合した、いわゆる接着缶が用いられている。

電解クロメート処理銅板を用いた接着缶の接合部は、第1図に断面図で示されるようになっていゝる。図示されるように、1は銅板、2は金属クロム層、3は水和クロム酸化物層、4は塗膜(塗料の皮膜)、5は接着剤層である。そして、このような接合部に、両銅板1を引き剥がす力を加え、各層自体、および各層間の密着強度の弱い個所で破壊が起こる。なお、一般に、このように両銅板1を強制的に引き剥がす場合には、剥離個所では、接着剤の凝集破壊と、塗膜と接着剤との界面の接着破壊とが混在して起こっており、塗膜と電解クロメート処理銅板との界面での接着破壊はほとんど見られない。

しかしながら、従来の電解クロメート処理銅板を用いた接着缶においては、接合部に缶内容物が接触した状態で、次に述べるようなハイドロシヨック、および経時劣化が問題となつてゐる。すな

- 3 -

わち、ハイドロシヨックとは、塗膜と電解クロメート処理銅板との界面で接着破壊が生じることをいい、経時劣化とは、接合部に内容物が長期間にわたつて接触した場合に、その接着強度が著しく低下して、内容物が接合部から漏れることをいう(なお、この経時劣化は、とくに高温パック缶や、パック後、高温で殺菌処理(たとえば125℃、30分)を行なうレトルト処理缶の場合に起こりやすい)。したがつて、電解クロメート処理銅板を用いた接着缶においては、耐ハイドロシヨック性、および耐経時劣化性(これらを総称して湿潤接着性という)が優れていることが望ましいが、従来の電解クロメート処理銅板では、かならずしも満足すべき結果が得られていないというのが現状であつた。

そこで本発明者は、以上のような問題を解消すべく研究を行なつた結果、

①、ハイドロシヨックについて検討したところ、これは、電解クロメート処理銅板表面に露出している金属層(素地および金属クロム)と塗膜との

- 4 -

界面に、水溶液、または非水溶液等が浸透して、両者間での接着力が低下して、この界面で剥離が生じる現象であることを見出した。したがつて、一般に金属層(素地および金属クロム)は、メッキ電解中に生成した水和クロム酸化物によつて覆われている筈であるが、メッキ電解中に生成した水和クロム酸化物が、電解液によつて溶解するので、金属層上に残つてゐる水和クロム酸化物量が大きい方が、金属層の露出する確率が小さくなることが明らかであることから、水和クロム酸化物層中のクロム量を所定値以上にすれば、電解クロメート処理銅板表面に露出している金属層(素地および金属クロム)の露出面積を小さくすることができ、この結果、ハイドロシヨックを生じにくくすることができる。

②、経時劣化について検討したところ、これは、ハイドロシヨックによる剥離界面とは異なつてゐることがわかつた。すなわち、ハイドロシヨックが、金属層と塗膜との接着破壊であつたのに対し、経時劣化は、金属層と塗膜との接着破壊のほか、

- 5 -

-588-

- 6 -



さらに、水和クロム酸化物と塗膜との接着破壊が加わつて生じていることが判明した。したがつて、金属層の露出面積を小さくすることのほか、水和クロム酸化物層と塗膜との接着をさらに強固にすれば、経時劣化の防止に寄与することができる。このようなことから、一般に、塗膜は、水素結合、およびファンデルワールス力によつて金属と接着しているとされているので、水和クロム酸化物層と塗膜との接着力を強固にするためには、水和クロム酸化物層を、水素結合、およびファンデルワールス力によつて、塗膜と接着しやすい状態に改質すればよい。水素結合については、 $O-H \cdots O$ 、 $O-H \cdots N$ 、 $N-N \cdots H$ 、 $F-H \cdots F$ の結合エネルギーが一般的に大きく、ファンデルワールス力については、 $H_2O$ 、および $NH_3$ 分子は配向効果が、ハロゲン化物は分散効果が大きいとされている。また、塗膜と水和クロム酸化物の接着自由エネルギー  $G_{ad}$  は、塗膜と水和クロム酸化物とを接着したときの系の自由エネルギー変化量であるから、塗膜の表面自由エネルギーを  $G_1$ 、

- 7 -

$r_{12}$  を減少させればよい。

以上①および②項に示す知見を得たのである。

この発明は、上記知見にもとづいてなされたもので、

鋼板を、

電解クロメート処理して、その素地上に金属クロム層、およびその上にクロム量換算で  $0.08 \sim 0.30 \text{ mg/dm}^2$  の水和クロム酸化物層を形成し、

ついで、 $75 \sim 95^\circ\text{C}$  の温度を保持した、熱水、あるいは、アンモニウム塩およびハロゲン化物のうちのいずれか一方または両方を  $50\text{g/L}$  以下の濃度で含有した熱水溶液に、 $0.5 \sim 30$  秒浸漬して、その表面自由エネルギーを  $36 \text{ dyne/cm}$  以上にする、湿潤接着性に優れた電解クロメート処理鋼板の製造法としたことに特徴を有する。

なお、上述のように数値限定した理由を次に説明する。

#### (1)、水和クロム酸化物層

$0.08 \text{ mg/dm}^2$  未満では、水和クロム酸化物層によつて金属層が均一に覆われず、金属層の露出が

水和クロム酸化物層の表面自由エネルギーを  $G_2$ 、塗膜と水和クロム酸化物層との界面自由エネルギーを  $G_{12}$  とすると、 $G_{ad}$  は、

$$G_{ad} = G_{12} - (G_1 + G_2)$$

で与えられる。接着仕事  $W_{ad}$  は、

$$W_{ad} = -G_{ad}$$

であるので、単位面積あたりの接着仕事  $W_{ad}$  ( $\text{dyne/cm}$ ) は、

$$W_{ad} = r_1 + r_2 - r_{12}$$

[  $r_1$ : 単位面積あたりの塗膜の表面自由エネルギー

$r_2$ : 単位面積あたりの水和クロム酸化物層の表面自由エネルギー

$r_{12}$ : 塗膜と水和クロム酸化物層との界面自由エネルギー ]

で与えられる。したがつて、塗料が限定されるとすると ( $r_1$ : 一定)、接着仕事  $W_{ad}$  を増すためには、すなわち、塗膜と水和クロム酸化物層との接着力を増すためには、水和クロム酸化物層の表面自由エネルギー  $r_2$  を増し、界面自由エネルギー

- 8 -

多くなつて耐食性および湿潤接着性が悪くなり、一方、 $0.30 \text{ mg/dm}^2$  を越えると、水和クロム酸化物層が厚くなりすぎて、外観の悪化および湿潤接着性の悪化をきたすことから、クロム量換算で、 $0.08 \sim 0.30 \text{ mg/dm}^2$  と定めた。

#### (2)、熱水と熱水溶液の温度

熱水または熱水溶液への浸漬処理によつて、水和クロム酸化物層を、塗膜と接着しやすい状態に改質することができて、後述するような表面自由エネルギーに所要の値を得ることができるが、 $75^\circ\text{C}$  未満では、浸漬時間を  $30$  秒を超えたものとするれば  $75^\circ\text{C}$  に近い温度ほど処理効果が認められてくる反面、高速生産性の面から実用的でなく、一方、 $95^\circ\text{C}$  を越えると、作業性が悪化することから、 $75 \sim 95^\circ\text{C}$  と定めた。

(3)、アンモニウム塩およびハロゲン化物の濃度、浸漬処理は、熱水処理で十分処理効果が得られるが、

a. 水酸化アンモニウム、ならびにアンモニアのフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸性フ

ッ化物、ホウフッ化物、ケイフッ化物、硫酸塩、硝酸塩、およびリン酸塩等のアンモニウム塩、

b. アルカリ金属のフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酸性フッ化物、ホウフッ化物およびケイフッ化物等のハロゲン化物、

を含有した熱水溶液を適用することによつて一段と処理効果を上げることができる。これは、水和クロム酸化物層に、アンモニア、F、Cl、Br、I等が吸着されるためと考えられる。このようなアンモニウム塩およびハロゲン化物の濃度は、50 g/lを超えても、効果はあるが、格段の効果向上がみられないばかりか経済的に不利になることから、50 g/l以下と定めた。なお、アンモニアの硫酸塩およびアルカリ金属のハロゲン化物は、その浸漬処理後、水洗工程を経て硫酸基およびアルカリ金属を処理鋼板表面から除去する。

#### (二)、浸漬時間

0.5秒未満では、十分に水和クロム酸化物層を改質することができないので、後述するような表面自由エネルギーに所要の値が得られず一方、30

秒を超えると、高速生産性の点から実用的でないので、0.5～30秒と定めた。

(付)、水和クロム酸化物層の表面自由エネルギー、

36 dyne/cm 未満では、十分な水和クロム酸化物層の改質効果を得ることができず、この結果、優れた湿潤接着性を得ることができないことから、36 dyne/cm 以上と定めた。

ついで実施例について説明する。

#### 〔実施例1〕

電解クロメート処理を行なつて、鋼板素地上に約1.0 mg/dm<sup>2</sup>の金属クロム層を形成し、その上に、クロム量換算で、約0.15 mg/dm<sup>2</sup>の水和クロム酸化物層を形成した後、この電解クロメート処理鋼板を、処理条件を変えて熱水処理した。

また電解クロメート処理鋼板は後述するように210℃で10分熱処理した後湿潤接着性を求めた。これは一般に電解クロメート処理鋼板を食缶、飲料缶等の接着缶用に使用する場合、缶外面側となる鋼板表面にサイジングと称する下塗塗装を施した後、缶内面側となる鋼板表面に塗装を施し、

その後缶外面側となる鋼板表面を印刷する。よつて湿潤接着性に最も寄与の大きい缶内面側となる鋼板表面はサイジング塗装を行なつて焼付を行なう時に熱処理を受けることになることを考慮したからである。

湿潤接着性はエポキシフェノール系塗料を40～60 mg/dm<sup>2</sup>塗布し、210℃10分間焼付けた後、熱可塑性ホットメルト型の線状ポリアミド系の接着剤を用いて、5mm巾に切断した2本の試験片を加熱圧着し、得られた試験片を0.4 mol/Lエン酸水溶液を70℃に加温した液に10日間浸漬した後、引張速度200 mg/minでTピール引張試験を行なつて求めた強度である。この結果を表1に示す。

なお、水和クロム酸化物層の表面自由エネルギーは直接測定することは不可能なので、表面自由エネルギー（表面張力ともいう）の既知の液体を使用し接触角を測定することにより、次式より求めた。

$$\frac{r_w(1+\cos\theta)}{2\sqrt{r_w^h}} = \sqrt{r_s^d} \cdot \frac{\sqrt{r_w^d}}{\sqrt{r_w^h}} + \sqrt{r_s^h}$$

この式は日本接着協会誌、Vol 15, 91(1979)に述べられており、高分子固体の表面自由エネルギーを測定する式として用いられている。式中の $r_w$ は水素結合を持つ液体の表面自由エネルギーであり、 $r_w^h$ は水素結合力成分、 $r_w^d$ は分散力成分に伴う表面自由エネルギーであり、これらの関係は、 $r_w = r_w^d + r_w^h$ で表わされる。

一方固体の表面自由エネルギーは $r_s$ であり、このうち $r_s^h$ は水素結合力成分、 $r_s^d$ は分散力成分に伴う表面自由エネルギーであり、これらの関係は $r_s = r_s^d + r_s^h$ で表わされる。

$\theta$ は接触角である。

水素結合力を持つ液体としては水、グリセリン、ホルムアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコールを使用し、温度20℃で測定を行なつた。

表1から、本発明の処理条件および表面自由エネルギーを満たすことによつて、優れた湿潤接着性が得られていることが明らかである。

熱水処理条件		表面自由エネルギー (dyne/cm)			湿潤接着性
温度(℃)	浸漬時間(秒)	$r_s^d$	$r_s^h$	$r_s$	引張強度 (kg/5mm)
25	5	25	9	34	2.3
50	1	25	9	34	2.3
"	5	25	9	34	2.4
"	30	27	8	35	2.6
75	1	30	6	36	2.8
"	5	32	5	37	3.6
"	30	35	4	39	4.0
80	1	32	5	37	3.0
"	5	35	4	39	4.0
"	30	38	4	42	4.8
90	1	34	4	38	3.5
"	5	37	4	41	4.1
"	30	41	4	45	5.4
95	1	37	4	41	4.2
"	5	42	4	46	5.4
"	30	46	4	50	6.2

表 1

## 〔実施例2〕

次に示すようにして、比較処理鋼板1～3、および本発明処理鋼板1～10を作成した。

- 15 -

厚さ0.23mmのメッキ用鋼板をアルカリ水溶液中で電解脱脂し、ついで水洗し、電解酸洗し、水洗した後、無水クロム酸250g/l、硫酸2.5g/lを含有する水溶液中で電解し、金属クロムメッキを行ない、ついで無水クロム酸100g/l、硫酸0.5g/lを含有する水溶液中で電解し、金属クロム層上に水和クロム酸化物層をクロム量換算で0.15mg/dm<sup>2</sup>になるよう調整し、ついで25℃の水中で水洗を行なつた。

## 本発明処理鋼板1～5

比較処理鋼板1と同一のものを、90℃の温度を保つた、それぞれ水(イオン交換水)、5g/lのNH<sub>4</sub>Cl水溶液、5g/lのNH<sub>4</sub>F水溶液、5g/lの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>水溶液、および5g/lのNH<sub>4</sub>OH水溶液に5秒間浸漬して、本発明処理鋼板1～5を得た。

## 本発明処理鋼板6～8

比較処理鋼板1と同一のものを、90℃を保つた、それぞれ5g/lのNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>水溶液、5g/lのNaF水溶液、5g/lのNa<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>水溶液に5秒浸

## 比較処理鋼板1

厚さ0.23mmのメッキ用鋼板をアルカリ水溶液中で電解脱脂し、ついで水洗し、電解酸洗し、水洗した後、無水クロム酸100g/l、ロダンソーダ0.3g/l、水晶石5g/lを含有する水溶液中で電解した後、同じメッキ液中に浸漬して金属クロム層上に水和クロム酸化物層をクロム量換算で0.16mg/dm<sup>2</sup>になるよう調整し、ついで25℃の水中で水洗を行なつた。

## 比較処理鋼板2

厚さ0.23mmのメッキ用鋼板をアルカリ水溶液中で電解脱脂し、ついで水洗し、電解酸洗し、水洗した後、無水クロム酸250g/l、硫酸2.5g/lを含有する水溶液中で電解し、金属クロムメッキを行ない、ついで無水クロム酸100g/l、ケイフッ化ソーダ1.4g/lを含有する水溶液中で電解し、金属クロム層上に水和クロム酸化物層をクロム量換算で0.16mg/dm<sup>2</sup>になるよう調整し、ついで25℃の水中で水洗を行なつた。

## 比較処理鋼板3

- 16 -

漬し、さらに熱水処理後水洗を行なつて、本発明処理鋼板6～8を得た。

## 本発明処理鋼板9

比較処理鋼板2と同一のものを、90℃を保つた熱水(イオン交換水)中で5秒浸漬した。

## 本発明処理鋼板10

比較処理鋼板3と同一のものを、90℃を保つた熱水(イオン交換水)中で5秒浸漬した。

このようにして作成した各処理鋼板を、210℃、10分間の熱処理後、これらに対し実施例1と同一条件で、表面自由エネルギー、および湿潤接着性を求めた。この結果を表2に示す。

表2から、湿潤接着性(引張強度)が、比較処理鋼板1～3(2.3～2.8kg/5mm)に比べて、本発明処理鋼板1～10(5.0～6.2kg/5mm)の方がはるかに優れていることが明らかであり、同様に、表面自由エネルギーも、比較処理鋼板に比べて、本発明処理鋼板の方が、6～10dyne/cm増加していることが明らかである。

以上説明したように、この発明においては、従

来電解クロメート処理鋼板に比べて、きわめて優れた湿潤接着性をもつ電解クロメート処理鋼板を製造することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は電解クロメート処理鋼板を用いた接着剤の接合部の断面図である。

- 1…鋼板                      2…金属クロム層  
3…水和クロム酸化物層      4…塗膜  
5…接着剤層

出願人    日本鋼管株式会社  
代理人    潮谷 奈津夫

		水和クロム酸化物層中のクロム量 ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ )	表面自由エネルギー ( $\text{dyne}/\text{cm}$ )	湿潤接着性		備考
				引張強度 ( $\text{kg}/5\text{mm}$ )	熱水処理条件	
比較処理鋼板	1	0.16	34	2.3	なし	
	2	0.16	35	2.8	"	
	3	0.15	33	2.6	"	
本発明処理鋼板	1	0.13	40	5.0	イオン交換水	
	2	0.12	43	5.4	5g/L $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液	
	3	0.14	44	5.2	5g/L $\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液	
	4	0.14	40	5.1	5g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 水溶液	
	5	0.12	41	5.4	5g/L $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液	
	6	0.13	40	5.0	5g/L $\text{NH}_4\text{SO}_4$ 水溶液	
	7	0.14	41	5.4	5g/L $\text{NaF}$ 水溶液	
電解クロメート処理鋼板	8	0.14	41	5.6	5g/L $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 水溶液	
	9	0.14	45	6.2	イオン交換水	
	10	0.13	43	5.2	イオン交換水	

2  
表

第1図

